

## Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거

원성연 · 박승국 · 이상일

충북대학교 환경공학과

(1999년 11월 1일 접수, 1999년 12월 17일 채택)

## Removal of Nitrogen and Phosphorus Using Struvite Crystallization

Seung-Yeon Weon · Seung-Kook Park · Sang-Ill Lee

*Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University*

### ABSTRACT

In this research,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  in wastewater were removed by crystallization. Nitrogen and phosphate have been regarded as key nutrients in the eutrophication of rivers and lakes.

Struvite,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , is insoluble in alkaline solutions. Fertilizer industry wastewater contains organic and nitrogen concentration of 330 mg/L and 550 mg/L, respectively. Nitrogen in this wastewater cannot be treated by conventional biological treatment without physicochemical pretreatment, because nitrogen concentration is relatively high compared to organic concentration. Magnesium ions used in this study were from bittern and commercial magnesium salts of  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Bittern obtained as a by-product of seasalt manufacture contains 8,000 mg  $\text{Ca}^{2+}$ /L and 32,000 mg  $\text{Mg}^{2+}$ /L. Optimum initial pH was 10.5~11.0 and the reaction was complete or done in 2 min. Nitrogen removal efficiency using bittern,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (as source of  $\text{Mg}^{2+}$ ) was 71 %, 81% and 83%, respectively. Phosphate removal efficiency was 99 %, 98 % and 93%, respectively. Therefore, bittern,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  can be efficiently used as  $\text{Mg}^{2+}$  source for crystallization of nitrogen and phosphate. However, bittern is economically favorable  $\text{Mg}^{2+}$  source for removing nitrogen and phosphate in wastewater.

---

Key Words : Struvite, Crystallization, Bittern, MAP, High Nitrogen Concentration

## 요약문

본 연구는 연안의 부영양화에 주원인으로 지적되고 있는 비료공장의 질소를 struvite 결정화에 의해 제거하였다. Struvite의 결정화는  $MgNH_4PO_4$ 의 형태로 알칼리성 용액에는 불용성이다. 여천공단내 N 비료화학폐수는 유기물 및 질소의 농도가 각각 330mg/L 및 550mg/L로 질소의 농도가 높고 유기물의 농도가 낮은 폐수로 물리화학적 전처리없이 기존 생물학적 처리 방법으로는 불가능한 실정이다. 실험은 마그네슘원으로 간수와  $MgCl_2$  및  $Mg(OH)_2$ 를 이용하였으며 반응시 미치는 물리화학적 영향인자를 검토하였다. 이때 질소의 제거효율은 각각 71, 81 및 83%이었으며 인의 제거효율은 각각 99, 98 및 93%이었다. 반응시 최적 pH는 10.5~11이었으며, 교반시간 변화에 따른 반응은 매우 신속히 진행되어 2분만에 완료되었다. 따라서 질소 및 인의 제거시에는 간수 및  $MgCl_2$ 를 이용한다면 짧은 시간에 높은 제거효율의 기대가 가능하며, 소금제조공정의 부산물인 간수의 이용은 화학약품을 대체하여 보다 경제적인 처리방법이 될 수 있다.

주제어 : 스트루바이트, 결정화, 간수, MAP, 고농도 질소

## 1. 서론

질소와 인과 같은 영양염류 물질은 하천이나 호수로 유입시 부영양화를 일으키는 주원인물질로 이의 적절한 처리가 수질관리 측면에 매우 중요하다. 특히, 연안에 위치한 다수의 비료공장 폐수는 질소 및 인의 농도가 매우 높고 독성물질이 다량 함유되어 있어 처리에 어려움이 많으며 다량의 화학약품의 투입으로 처리비용의 경제성 문제가 지적되고 있다. 질소 및 인과 같은 영양염류의 처리방법은 생물학적, 물리학적 및 화학적인 처리방법 등이 있다. 화학적 처리방법은 alum,  $NaAlO_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$  등과 같은 금속염을 이용하여 인을 제거하는 방법이 이용되고 있으며, 파괴점 염소주입, air stripping, 선택적 이온교환 등을 이용하여 질소를 제거하는 방법이 있다. 질소 및 인을 동시에 제거하는 방법으로 마그네슘염이나 칼슘을 이용하여 struvite나 hydroxyapatite 형태로 결정화시켜 제거하는 방법이 몇몇 연구자들에 의해 연구되어졌다.<sup>1,2)</sup> 결정화를 이용한 화학적 처리방법은 처리에 소요되는 시간이 짧기 때문에 부지면적이 작게 소요되는 점과 생물학적 처리방법과 연계하여 처리효율을 증진시킨다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 가장 문제점으로 지적되고 있는 것은 결정화에 필요한 마그네슘과 칼슘 등의 약

품 투입비에 있다. 투입되는 약품은 처리시 연속적으로 공급되어야 하므로 화학적 처리비의 대부분이 약품의 구입이며, 이는 처리시 경제적인 부담을 주고 있는 실정이다. 따라서 약품 투입비에 의한 경제성 문제만 해결된다면 마그네슘에 의한 결정화 공법이 효과적인 질소 및 인의 처리방법이 될 것으로 사료된다.

마그네슘을 이용한 결정형태인 struvite 침전물은 1963년 미국의 Los Angeles의 Hyperion treatment plant의 분리 스크린에서 발견되었다. 이 침전물은 1962년 11월에 운전이 시작된 후 8개월만에 발견된 것이다. 스크린으로 통하는 혐기성 소화슬러지를 회석함으로써 더 이상의 결정성장은 방지할 수 있었다. 당시 이러한 원인에 대한 해석은 없었으나, 이후 결정을 분석한 결과 이것이 struvite임이 밝혀졌다.<sup>3)</sup> Struvite는 일반적으로 guanite, magnesium ammonium phosphate(MAP)라고도 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

물리학적 특성은 다음과 같다. 비중은 1.7이며, 열을 가하면 분해되고 물에 대한 용해도는 낮다. 또한 산성용액에는 높은 용해성을 가지나 알칼리성 용액에는 불용성이다. Seidel<sup>6)</sup>에 의하면 struvite의 용해도는 강산과 약염기에 의하여 증가한다고 보고되었다.

바다 근처에 위치해있는 하수처리장의 소화조에

서 상등액을 이송하는 관에 빈번하게 scale이 가라앉아 이를 막아버린다고 문헌에 종종 보고되었는데,<sup>4)</sup> Borgerding<sup>3)</sup>은 이 scale이 주로 magnesium ammonium phosphate(MAP)로 구성되어 있다고 결론지었다. 바닷물에 들어있는 마그네슘이 소화조로 들어가서 상등액속에 존재하는  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{PO}_4^{3-}$ 와 반응하여 불용성의  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  결정이 형성된다. 이러한 반응에 근거하여 인위적으로 MAP결정을 형성시켜 인을 제거하는 방법이 시도되었으나 실용화되어 널리 이용되지는 않고 있다.<sup>5,7)</sup>

Struvite에 대한 연구는 현재까지 많이 이루어지지 않았다. Fujimoto<sup>4)</sup>에 의하면 struvite 형성에서 필수조건은 수중에 질소, 인 및 마그네슘의 존재와 약알칼리성 상태의 유지이다. 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 산업폐수 중 알칼리성 상태가 보다 유리하며, 결정생성시 pH를 8 이상으로 유지하는 것이 효율적이다. pH 조절은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  등의 약품첨가와 공기주입에 의한 방법이 있는데, 이중  $\text{NaOH}$ 가 가장 효율적이다. 왜냐하면 수산화나트륨은 pH의 정확한 조절이 용이하고 side reaction에 의해 magnesium hydroxide, magnesium hydroxyphosphates, magnesium hydrogen phosphate와 같은 무정형의 부산물이 형성되는 것을 막을 수 있기 때문이다. Struvite 각 성분의 반응물비는 Mg:N:P가 1:1:1이다.<sup>4,5,7)</sup> Zdybiewska<sup>8)</sup>는 각각 70mg/L, 3,600mg/L, 16,142mg/L의  $\text{NH}_4^+$ 를 함유하는 산업폐수, 코르크 제조공장 폐수, 질소 제조공장 폐수를 이용한 실험에서 양론적인 값의 200%에 해당하는  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$ 를 주입하였을 때 각각 1%, 35%, 18.3%의 암모니아 제거율의 증가를 보였다. 저농도의 도시하수와 고농도의 질소 제조공장폐수를  $\text{MgCl}_2$ 와  $\text{MgO}$ 로 처리했을 때  $\text{MgCl}_2$ 의 제거효율이 높음을 보였고 이때 질소와 인의 최대 제거효율은 pH 9.5와 반응시간 25분의 조건에서 얻었다.<sup>8)</sup> Struvite의 kinetics는 느리지만 각 성분의

농도가 과포화되고 pH가 높은 값에서 빠르게 결정이 이루어진다고 보고되어졌다.<sup>7)</sup>

Struvite 형성에 의한 하·폐수중의 질소 및 인의 처리는 폐수중 독성물질이 많아 생물학적으로 처리가 곤란하고 질소 및 인의 농도가 높은 경우에 유용하게 이용될 수 있다. 특히, 연안에 산재한 특정폐수 처리(염색, 피혁 및 비료화학공장 등)에는 더욱 이용가치가 높다.

본 연구에서는 여천단지내 N 비료공장의 폐수를 struvite 결정화에 의한 방법으로 질소 및 인을 제거하였다. 결정화시 이용된 마그네슘은 소금제조공정 후 얻어지는 부산물인 간수를 이용하였으며, 기존에 화학약품으로 이용되는  $\text{MgCl}_2$  및  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 비교실험을 행하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장치

본 연구대상폐수인 여천공단내 N비료공장에서는 다량의 질소 및 인이 유입되며 유기물이 적어  $\text{COD}_{\text{cr}}/\text{N}$ 의 비율이 0.1~1.5로 질소에 비해 유기물의 농도가 낮은 특징이 있다. 본 연구에서는 비료공장폐수중 질소농도가 비교적 높은 공정인 요소공정 및 DNT/MNT 공정폐수를 실제 배출되는 유량과 같게 혼합하여 사용하였다. Table 1은 본 실험에 이용된 요소 및 DNT/MNT 공정의 폐수성상을 나타내고 있다. 평균적인 질소의 농도는 500~800mg/L로 매우 높으며, 질소성분의 대부분이 암모니아성 질소이기 때문에 결정화에 보다 적합할 것으로 판단된다. 결정화시 이용된 마그네슘원으로는 간수,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 이용하였으며, 인산염의 주입은  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 를 이용하였다. 모든 실험은 6개의 paddle를 가진

Table 1. Characteristics of chemical fertilizer wastewater

Type	Wastewater quantity(m <sup>3</sup> /d)	pH	COD <sub>cr</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N
Urea process	400	8.45	89	285	-	-
DNT/MNT process	600	1.33	496	739	-	23
Mixed wastewater		2.23	333	558	-	14

표준 jar tester를 이용하였다. Paddle의 크기는 25.4×76mm이었고, paddle과 shaft는 스테인레스강으로 만들어졌다. 교반장치는 tachometer가 부착되어 rpm조절이 가능하도록 되어 있으며, 사용 jar는 아크릴로 제작되어 크기는 115×115×250mm이었다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. 결정화 반응시 영향인자

Struvite 결정화시 미치는 물리화학적 영향인자로는 인산염 및 마그네슘의 주입량, 마그네슘원의 종류, 온도, pH, 교반강도 및 시간 등이다. 본 연구에서는 비료공장의 요소 및 DNT/MNT 공정의 혼합 폐수를 이용하여 인산염의 주입량, pH 및 교반 시간에 대한 영향을 검토하였다. 각 실험에서 간수를 마그네슘원으로 이용하여 대상폐수를 6개의 jar에 각각 1L씩 넣고 인산염 주입량을 암모니아성 질소성분의 물비가 0.62~0.97로 변화시켜 결정화 실험을 행하였다. 이때 초기 pH는 5N NaOH를 이용하여 11로 조정하였으며, 교반강도 및 시간은 150rpm으로 2분간 반응시켰다. 또한 마그네슘의 주입량은 폐수중 암모니아성 질소와 물비가 같게 주입하였다.

pH의 영향 검토 실험에서는 같은 시료를 이용하여 초기 pH를 8, 9, 10, 10.5, 11, 11.5, 12로 변화시켜 결정화 실험을 행하였다. 이때, 마그네슘 및 인산염의 주입량은 암모니아성 질소의 1 및 0.95배(물비)가 되도록 주입하였다. 또한 교반은 첫 번째 실험과 동일하게 하였다.

교반시간의 영향 검토 실험에서는 pH를 11로 조정하여 마그네슘 및 인산염을 상기 pH 영향검토 실험과 같게 주입하고 150rpm으로 하여 반응시간을 30분까지 변화시켜 결정화하였다. 모든 실험에서 반응 후 30분간 침전시켜 각각 jar에서 상등수를 주사기를 이용하여 100ml씩 채취하여 수질분석용 시료로 하였다. 결정화 실험 전후 행한 수질분석 항목으로는 암모니아성 질소, ortho-P, CODcr, 알칼리도, 침전슬러지 부피 및 pH 등이었으며, 각각의 분석방법은 Standard Methods<sup>11)</sup>에 의거하여 측정하였으며, 측정 전처리과정에서 용존성인 경우는

0.45μm인 membrane filter를 사용하여 여과시킨 후 여과액으로부터 측정하였다.

### 2.2.2. 간수, MgCl<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>의 질소 및 인의 제거효율 검토

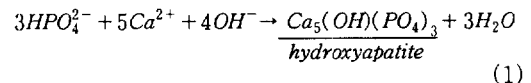
위와 동일한 폐수를 대상으로 결정화시 최적 마그네슘원의 종류 및 주입량을 결정하기 위해 간수, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용하였다. 간수는 소금제조공정 후 얻어지는 부산물이며 바닷물의 28배가 농축된 형태로 마그네슘 농도가 32,000mg/L인 것을 이용하였다. MgCl<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub>는 결정화 액상상태로 하여 이용하였다. Mg(OH)<sub>2</sub>는 pH가 낮은 조건에서 액상상태가 되기 때문에 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 pH를 낮추어 액화하여 이용하였다. 주입된 마그네슘의 양은 320~1,600mg/L로 변화하여 실험하였고, 실험시 대상폐수의 초기 pH는 11로 하였으며, 교반강도 및 시간은 150rpm에서 2분간 일정하게 같은 조건을 유지하여 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정화 반응시 영향인자 검토

#### 3.1.1. 인산염 주입량의 영향

암모니아성 질소의 농도가 558mg/L인 폐수에 pH를 11로 조정하고 간수 3%를 주입하여 인의 주입량을 800~1,200mg/L로 변화시켜 실험을 행하였다. 본 연구에서 마그네슘원으로 이용된 간수에는 마그네슘 뿐만 아니라 칼슘이 8,000mg/L 함유되어 있기 때문에 간수의 이용은 마그네슘 및 칼슘의 struvite 및 hydroxyapatite 결정화가 동시에 진행될 수 있다. 칼슘에 의한 결정화는 다음 식(1)로 표현될 수 있다.<sup>9)</sup>



따라서, 칼슘은 폐수 중의 인과 공침하게 되며 이때 알칼리도를 소비하여 반응 후 pH가 낮아진다.<sup>10)</sup>

Fig. 1은 인산염 주입량 변화에 따른 침전된 슬러지 발생량, 알칼리도, 유기물, 암모니아성 질소 및 ortho-P의 농도를 나타내고 있다. 인의 주입량이 증가됨에 따라 상징수의 질소농도는 76%까지 감소하였다. 반면 인의 농도는 1,100mg/L 이상의 주입시 급격하게 증가함이 관찰되었다. 따라서 인의 주입이 부족시에는 주입된 인이 전량 결정화될 수 있지만 과량으로 주입된 경우는 결정화에 참여하지 못한 양만큼 유출됨을 알 수 있다. Struvite 결정화시 이론적인 마그네슘, 암모니아성 질소 및 인의 비율은 몰비로 1:1:1로 보고되고 있다. 인의 농도가 1,200 mg/L로 주입시 상징수에 약 24mg/L가 검출되었다. 이론적으로 결정화에 참여하지 못한 양보다 작은 것은 바닷물의 농축형태인 간수중 칼슘이온에 의해 hydroxyapatite의 형태로 공침했기 때문인 것으로 판단된다. 유기물은 약 30% 제거되었다. 본 연구에서 이용된 폐수 중 고형성분은 약 20~30mg/L (TSS)로 낮았으며 결정화시 마그네슘이 Mg(OH)<sub>2</sub>의 응집물보다는 struvite 결정화에 이용되었기 때

문인 것으로 사료된다. 반응시 인의 주입량이 증가함에 따라 알칼리도의 소비가 증가되었다. 이는 간수 및 인산염의 주입시 struvite, Mg(OH)<sub>2</sub> 및 hydroxyapatite의 결정화에 기인하는 것으로 사료된다. 침전된 슬러지의 부피는 인의 주입이 800 mg/L 주입된 경우는 전체부피의 17% 발생했으나 1,000mg/L 이상의 주입시에는 10%로 낮게 생성되었다. 인의 주입이 적은 경우는 struvite 결정화에 참여하지 못한 마그네슘이 Mg(OH)<sub>2</sub>의 응집물로 형성되었으며 인의 주입이 충분한 경우는 간수에 존재하는 마그네슘이 Mg(OH)<sub>2</sub>의 응집물보다는 struvite 및 hydroxyapatite 결정화에 이용되었기 때문인 것으로 판단된다. 육안관찰에 의하면 Mg(OH)<sub>2</sub> 형태의 응집물은 Cotton candy형태로 단단하지 못한 형태로 응집되는 반면 struvite 및 hydroxyapatite의 응집물은 단단한 결정형이다.

### 3.1.2. pH의 영향

Struvite의 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 질소 및 인의 제거를 위한 결정생성에서 pH는 8 이상으로 유지시키는 것이 효율적이다. 간수를 3%로 하여 인을 폐수중에 존재하는 암모니아성 질소의 몰비로 1이 되도록 주입하고 초기 pH 변화에 따른 반응 후 암모니아성 질소, 인 및 슬러지 발생량은 Fig. 2와 같다. 유입수의 초기 pH가 8, 9, 10, 10.5, 11, 11.5 및 12일 때 반응 후 pH는 7, 7.1, 7.2, 7.8, 9, 9.8 및 10.5이었다. 반응종료 후 pH는 반응초기 pH가 10~11인 경우 크게 감소하였다. 이는 질소 및 인의 감소 경향과도 일치한다. 반응초기 pH가 8인 경우 질소 및 인의 제거율은 각각 33 및 22%이었으나 pH가 10.5에서 각각의 제거효율은 74 및 96.1%이었다. 또한 pH가 11에서 각각의 제거효율은 72 및 99.4%이었다. 그러나 반응초기 pH가 12로 증가시에는 인은 약 100% 제거되었지만, 질소의 제거는 상대적으로 감소함이 관찰되었다. 이는 pH의 증가시 인의 공침효율은 증가되지만 struvite의 용해도가 증가하며 마그네슘이 Mg(OH)<sub>2</sub>의 응집물로 형성됨에 기인하는 것으로 판단된다. 이는 슬러지 발생량에서 확인할 수 있듯이 반응초기 pH가 11 이하의 struvite 및 hydroxyapatite 결정이 많은 범위에서는 10% 이하로 생성되었지만, pH

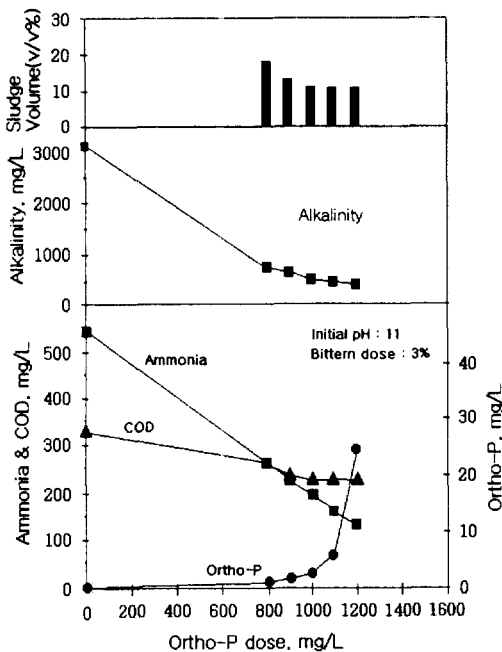


Fig. 1. Relations of ortho-P dose vs. sludge volume(top), alkalinity(middle) and ammonia, COD, ortho-P concentration(bottom) at crystallization in the fertilizer industry wastewater.

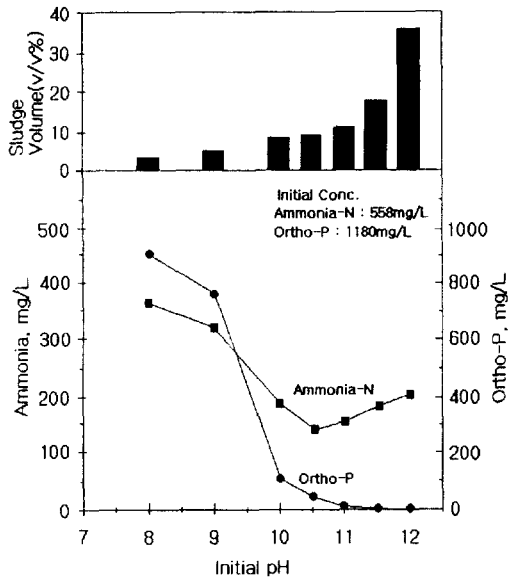


Fig. 2. Effect of pH vs. sludge volume(top) and ammonia, ortho-P concentration (bottom) at crystallization in the fertilizer industry wastewater.

가 12로 증가된 경우는 슬러지 발생량이 전체 35%까지 많이 생성됨을 알 수 있다. Struvite 및 hydroxyapatite의 결정화에서 pH는 매우 중요한 영향인자이다.<sup>2)</sup> 따라서 반응초기 pH는 10.5~11의 범위에서 가장 높은 질소 및 인이 제거됨을 알 수 있다. 이는 struvite의 최소 용해도를 나타내는 pH 10.7과 같음을 알 수 있다.

### 3.1.3. 반응시간의 영향

결정화 반응시간에 대한 영향을 알아보기 위해 pH를 11로 조정하고 간수 3%를 주입하여 실험을 행하였다. 간수가 주입되기 전 유기물, 질소 및 인의 농도는 각각 333, 558 및 1,180이었다. 간수를 주입하여 1분간 반응시 유기물, 질소 및 인의 농도는 각각 230, 160 및 13mg/L이었다. 이때 제거효율은 각각 30, 71 및 98%이었다. 반응시간을 30분까지 변화시켜 실험한 경우에도 각각의 농도변화는 무시할 정도로 작았다. 또한 반응 1~30분간 실험에서 슬러지 발생량도 전체의 10%로 일정하였다 (Fig. 3). 따라서 반응시간이 struvite결정화에 미치는 영향은 매우 적으며 마그네슘, 질소 및 인의 물

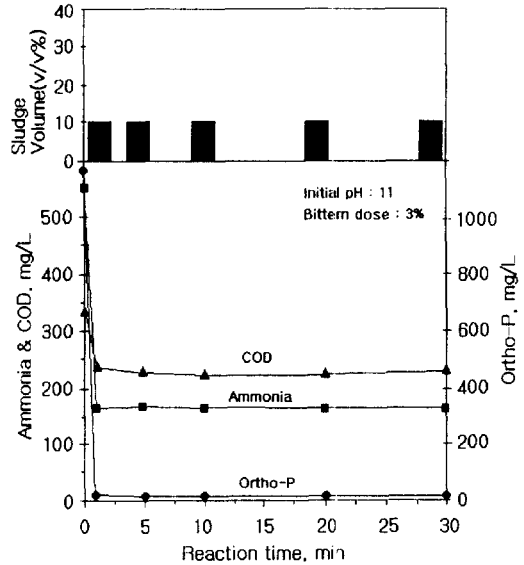


Fig. 3. Relations of reaction time vs. settled sludge volume(top) and ammonia, ortho-P and COD concentration (bottom) at crystallization in the fertilizer industry wastewater.

비가 1:1:1의 적정비율의 pH 11에서는 struvite결정화가 매우 빠르게 형성됨을 알 수 있다. 이는 산화지 유출수를 이용하여 반응초기 pH를 10.6으로 하여 반응시간 3분 및 10분에서 각각 89 및 90%의 인 제거효율을 얻은 Momberg<sup>7)</sup>의 결과와 일치한다.

## 3.2. 마그네슘 종류 및 주입량의 영향

### 3.2.1. 간수, MgCl<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>의 질소 및 인 제거

마그네슘 종류 및 주입량 변화에 따른 반응 후 질소, 인, 알칼리도 및 침전된 슬러지 발생량은 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. 반응초기 pH는 모두 11로 같게 하였으며, 교반강도 및 시간은 15Crpm에서 2분간 일정하게 하였다. 질소의 농도가 558mg/L인 비료공장 폐수에 인을 1,180mg/L로 주입하였다. 실험시간수, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>는 모두 질소와 인의 동시제거가 가능함을 알 수 있다. 간수의 이용시 주입량이 증가됨에 따라 질소는 71%가 제거되었으며 인은 99%가 제거되었다. MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 마

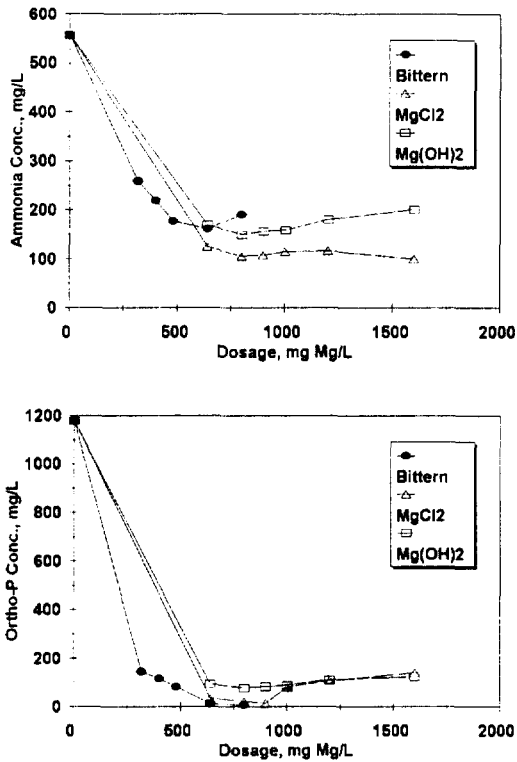


Fig. 4. Relations of magnesium dosage vs. ammonia(top) and ortho-P concentration(bottom) at crystallization in the fertilizer industry wastewater.

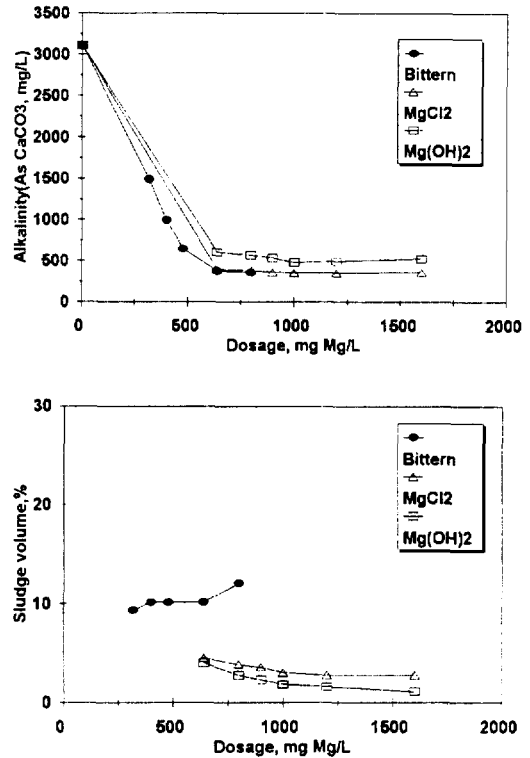


Fig. 5. Relations of magnesium dosage vs. alkalinity(top) and settled sludge volume(bottom) at crystallization in the fertilizer industry wastewater.

그네슘원으로 이용시 질소는 81 및 83%가 제거되었으며 인은 98 및 93%가 제거되었다. 간수의 이용시 MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>보다 질소 제거효율은 다소 낮았으나 인의 제거율은 보다 높았다. 이는 간수 중 마그네슘 이외에 칼슘을 함유하고 있음으로 칼슘에 의한 hydroxyapatite 형성에 의해 인이 보다 많이 제거되었던 것으로 판단된다. 또한 hydroxyapatite 결정에 인이 소비됨에 따라 struvite 결정화시 인이 제한요소로 작용했기 때문에 질소 제거율이 낮아졌던 것으로 사료된다. 따라서 간수와 같이 칼슘이 존재하는 경우는 hydroxyapatite 형성을 고려하여 인을 보다 충분한 조건으로 유지시키면 보다 많은 질소제거의 기대가 가능할 것으로 사료된다. 침전슬러지 발생량은 간수의 이용시 약 10%이었으며 MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용한 경우는 2~3%이었다. 이는 앞서 설명된 바와 같이 간수 중 칼슘에 의한 결정화에 의해 struvite 결정시 인이 부족됨에 따라 마그

네슘 이온이 Mg(OH)<sub>2</sub> 형태의 응집물로 형성되었기 때문인 것으로 사료된다. 반면, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용시에는 마그네슘이 모두 struvite 결정에 소비됨에 따라 슬러지 발생량이 적게 생성된 것으로 판단된다.

칼슘이 존재하지 않는 MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용시 마그네슘원으로 Mg(OH)<sub>2</sub>가 MgCl<sub>2</sub>를 이용한 경우보다 질소 및 인의 제거효율이 낮게 관찰되었다. 이는 Mg(OH)<sub>2</sub> 시약이 낮은 pH(2.5 이하)에서 액화되므로 struvite 결정화 반응시 Mg(OH)<sub>2</sub> 주입에 의해 반응초기 pH가 낮아졌기 때문인 것으로 판단된다. MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub> 주입한 실험결과 반응 후 pH는 각각 8.5 및 7.5로 Mg(OH)<sub>2</sub> 주입에 의해 반응 pH가 적정조건 11보다 낮아졌음을 알 수 있다. 알칼리도도 질소 및 인의 제거경향과 유사함을 알 수 있다. 따라서 질소 및 인의 제거시 화학약품으로 Mg(OH)<sub>2</sub> 보다는 MgCl<sub>2</sub>의 이용이 더욱 바람직

하며, 경제적인 면을 고려한다면 간수의 이용이 매우 가치있을 것으로 사료된다.

3.2.2. 마그네슘원 종류별 공급가격의 비교

Struvit 결정화를 위해 간수, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용시 모두 질소 및 인의 제거가 가능함을 알았다. 처리효율은 간수보다는 MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용한 경우가 다소 높은 제거효율을 얻었으나 폐수 중에 칼슘성분이 포함되거나 또는 간수의 이용시 인의 농도를 증가시킨다면 같은 제거효율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 간수는 소금생산공정의 부산물로 가격이 화학약품인 MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>에 비해 매우 저렴하다는 장점이 있다. 앞서 실험한 비료공장 폐수중 질소와 인을 제거하는데 소요된 마그네슘 양을 근거로 각각의 제거효율 및 경제성을 검토해보면 Table 2와 같다. 유입수의 질소 및 인의 농도가 558 및 1.180mg/L인 폐수 1L에 간수를 이용하여 각각 161 및 12.4mg/L로 낮추고자 한다면 마그네슘 양이 640mg이 요구되며 이는 간수 2% 투입량에 해당된다. 현재 간수는 12원/kg이므로 하루에 1,000ton의 폐수를 처리할 경우는 24,000원의 비용이 소요됨을 알 수 있다. 반면, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>는 각각 2,000 및 5,300원/kg이며 하루에 폐수 1,000ton을 처리하는데 드는 비용은 각각 1,520,000 및 1,007,000원으로 간수 보다 40~60배 많이 소요됨을 알 수 있다. 따라서 물류비용을 제외한 마그

네슘 이온의 공급가격만을 고려한다면 간수의 이용은 매우 경제적인 방법으로 판단된다.

4. 결 론

간수, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용하여 질소 및 인의 동시제거에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Struvite 결정화에 의한 고농도 질소 함유 비료공장 폐수 처리시 마그네슘원으로 간수, MgCl<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>를 이용할 경우 질소의 제거효율은 각각 71, 81 및 83%이었으며, 인의 제거효율은 각각 99, 93 및 93%이었다.
- 2) Struvite 결정화시 pH의 영향은 매우 크며 반응초기 pH는 struvite의 용해도가 최소인 10.5~11의 조건에서 질소 및 인의 제거효율이 높게 관찰되었다.
- 3) 본 연구에서 struvite 및 hydroxyapatite의 결정화는 매우 빠르게 진행되었으며 반응시간이 1~30분까지 변화하여도 커다란 영향이 없음을 알 수 있다.
- 4) 간수에는 마그네슘 이외에 칼슘이 존재하여 struvite 및 hydroxyapatite의 동시 결정화가 가능하기 때문에 struvite만 형성되는 경우보다 인의 투입량이 더 높게 요구되는 것으로 판단된다.

Table 2. The cost estimation of bittern, MgCl<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub>

Items	Bittern	MgCl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
Inf. N/P(mg/L)	558/1.180		
Eff. N/P(mg/L)	161/12.4	108/15.6	150/79
Optimum dosage(mg Mg/L)	640	900	800
Removal efficiency N/P(%)	71/99	81/98	83/93
N fertilizer wastewater treatment plant (flowrate=1,000ton/day)			
Mg content(%)	3.2	11.8	41.3
Cost(won/kg)	12	2,000	5,300
Requirment dosage/wastewater(kg/ton)	2	0.76	0.19
Treatment cost(won/ton)	24	1,520	1,007
Treatment cost(won/day)	≒24,000	≒1,520,000	≒1,007,000



- 5) 간수,  $MgCl_2$  및  $Mg(OH)_2$ 는 모두 질소 및 인의 제거가 가능하며 간수의 이용은 화학약품 이용시보다 운전 비용면에서 매우 경제적이다.

## 참 고 문 헌

1. Webb, K. M. and Ho, G. E., "Struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) solubility and its application to piggery effluent problem," *Wat. Sci. Tech.*, **26**(9-12), 2229~2232(1992).
2. 엄인기, 양창환, 연동석, 이상일, "바닷물을 이용한 질소와 인의 결정화에 의한 처리," 대한환경공학회지, **18**(6), 733~741(1996).
3. Joseph Borgerding, "Phosphate deposits in digestion systems," *J. Wat. Pollut. Con. Fed.*, **44**(5), 813~819(1972).
4. Fujimoto, N., Mizuochi, T. and Togami, Y., "Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process," *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 635~640(1991).
5. Schulze-Rettmer, R., "The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of Magnesium-Ammonium-Phosphate," *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 659~667(1991).
6. Seidel, A., Solubility of Inorganic and Metal Organic Compound, D. Van Nostrand Company, New York(1940).
7. Momberg, G. A. and Oellermann, R. A., "The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in south africa," *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 5~6(1992).
8. Zdybiewska, M. W. and Kula, B., "Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method, on the example of the some selected waste waters," *Wat. Sci. Tech.*, **24**(7), 229~234(1991).
9. Isao, J., "Phosphorus removal from waste water by the crystallization method," *Wat. Sci. Tech.*, **17**, 121~132(1984).
10. Ferguson, John, F., Jenkins, D., and Eastman, J., "Calcium phosphate precipitation at slightly pH values," *J. Wat. Pollut. Con. Fed.*, **45**(4), 620~631(1973).
11. APHA, AWWA and WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed., Washington, D.C. (1995).